

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-307967

(43)Date of publication of application : 19.11.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

D01F 9/14

D21H 17/67

D21H 27/24

(21)Application number : 04-111438

(71)Applicant : NEW OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1992

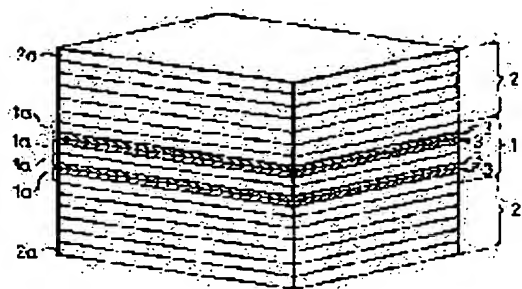
(72)Inventor : TAKAEKI SHIGERU
OMOTANI TSUNEHISA

(54) MANUFACTURE OF CARBON COMPACT FOR PHOSPHORIC ACID TYPE FUEL BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the material cost and the manufacture cost, improve the productive efficiency, and improve the yield by providing coated layers, laminating layers, and performing the heating to form a precompact, and performing the hot stabilizing treatment.

CONSTITUTION: Paper sheets, which are obtained by manufacturing paper from the slurry including a carbon fiber manufacturing organic fiber at 20-80weight% and pulp at 80-20weight%, are impregnated with the suspension, which is obtained by suspending the carbon material powder in the organic high polymer solution, to manufacture impregnated sheets 2a. Next, plural coated sheets 1a, to which the specified coating is performed, are pre-pressed to form a coated pre-pressed sheet (core layer) having 0.75-1.0g/cm² of density, and plural sheets 2a are laminated in both sides of this sheet, and hot press is performed to form a precompact, and the hot stabilizing treatment and the hot burning treatment are performed thereto. A gas non-transmitting carbon layer and a



phosphoric acid liquid storing porous carbon layer are thereby formed, and the material cost and the manufacturing cost are reduced to improve the productive efficiency and yield.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-307967

(43)公開日 平成5年(1993)11月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	B	9062-4K		
	E	9062-4K		
D 0 1 F 9/14		7199-3B		
		7199-3B	D 2 1 H 3/ 78	
		7199-3B	5/ 00	F

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-111438

(22)出願日 平成4年(1992)4月30日

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 高 駅 茂

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社商品研究所内

(72)発明者 重 谷 恒 久

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社商品研究所内

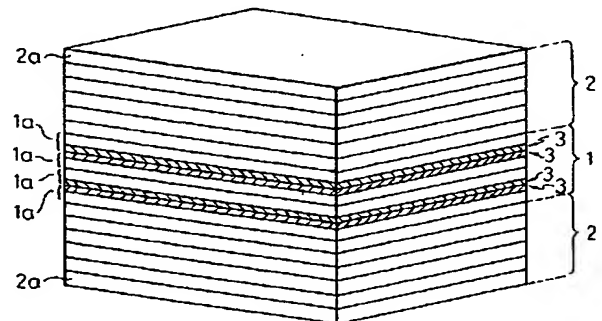
(74)代理人 弁理士 青 木 朗 (外4名)

(54)【発明の名称】 磷酸型燃料電池用炭素成形体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 燃料電池用炭素成形体の製造工程の簡略化及び製品歩留の改善。

【構成】 20～80%の有機繊維と80～20%のパ
ルプとから抄紙された抄紙シートに、炭素質粉末懸濁有
機高分子物質溶液を含浸させ、この含浸シートの片面
に、ガス透過を妨げ、しかも塗工、貼り合わせ後加熱時
に、割れ、剥がれ、および反りを生じない塗工層を設
け、この塗工シートの複数枚を予め予備プレスにより貼
り合わせ、この予備プレスシートの両面上に未塗工含浸
シートの複数枚を重ね、加熱プレスによりこれらを一体
に積層結合して前駆成形体を形成し、この前駆成形体に
加熱安定化処理、および2000℃以上の加熱焼成処理
を施して炭化及び多孔質化を行い、それによって、ガス
不透過性炭素層と、その両面上に接合された磷酸液保持
性多孔質炭素層から成る磷酸型燃料電池用炭素成形体を
製造する。



1 a …塗工シート
1 …塗工シートの貼合体
2 a …含浸シート
2 …含浸シートの貼合体
3 …塗工シートの塗工物層

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 20～80重量%の炭素繊維製造用有機繊維と、80～20重量%のパルプとを含むスラリーを抄紙して得られた抄紙シートに、有機高分子物質溶液中に炭素質粉末が懸濁している懸濁液を含浸して、含浸シート（A）を作製し、

前記含浸シート（A）の表面に、有機高分子物質および炭素質粉末を含む塗工層を形成して塗工シート（B）を作製し、

複数枚の前記塗工シート（B）を重ね合わせてこれに予備プレスを施してこれらを貼り合わせて0.75～1.0 g/cm³の密度を有する予備プレスシート（C）を作製し、

前記予備プレスシート（C）の両面上に、それぞれ複数枚の前記含浸シート（A）を重ね合わせ、この重積体に加熱プレスを施して前駆成形体を形成し、

前記前駆成形体に、空気中において加熱安定化処理を施し、

次に、これに、不活性ガス雰囲気中において、2000℃以上の温度の加熱焼成処理を施して、前記前駆成形体を炭化および多孔質化する、

ことを含み、
それによって、前記貼合シート（C）に由来するガス不透過性炭素層と、その両面上に接合され、かつ前記含浸シート（A）に由来する磷酸液保持性多孔質炭素層とを形成することを特徴とする、磷酸型燃料電池用炭素成形体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磷酸型燃料電池用炭素成形体に関するものであり、更に詳しく述べるならば、ガス不透過性炭素層（セパレーター）と、その両面上に積層接合している磷酸液保持性多孔質炭素層とを有する一体型磷酸型燃料電池用炭素成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、ガス不透過性炭素層及び磷酸液保持性多孔質炭素層とを有する磷酸型燃料電池用炭素成形体は、従来各層を別々に炭化及び多孔質化により製造し、その後これらの層状体を接着剤で接合して炭素成形体を形成する方法により製造されていた。しかし工程の簡素化、コスト低減、歩留り改善などの観点から、各構成層を炭化、多孔質化の前の段階で接合し、前駆成形体に形成した後、これに炭化、多孔質化を施す試みが進められている。

【0003】特開昭60-236461号には、ガス不透過性炭素層の両面に磷酸液保持性多孔質炭素層用の各固体混合物原料を順次層状に供給して加熱プレス成形し、これに硬化処理を施し、次いで炭化及び多孔質化を施して炭素成形体を得る方法が開示されており、又特開

平2-21569号には、 α -セルロースにより構成された気孔率70%以上のシートに熱硬化性樹脂を含浸した後これを半硬化して燃料電池電極用グリーン前駆体を形成し、別に α -セルロースにより構成された気孔率60%以下のシートに熱硬化性樹脂を含浸した後半硬化して得られる燃料電池セパレーター用グリーン前駆体を形成し、前記電極用グリーン前駆体とセパレーター用グリーン前駆体とを熱圧接合した後これを完全硬化し、次に、この硬化体に炭化及び多孔質化処理を施す方法が記されている。しかし、有機繊維とパルプより成る混合物を抄紙して得られる抄紙シートを原料として使用し、この含浸シートを利用して特定構成の前駆成形体を形成し、これから前記多層構造の磷酸型燃料電池用炭素成形体を製造する方法は未だ確立されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来、燃料電池用炭素成形体を構成するための、磷酸液保持性多孔質炭素層、及びセパレーター層は、それぞれ別個に製造され、その後両層を積層接合して炭素成形体に形成する方法が用いられてきた。このような従来方法においては、各構成層が薄い場合、その強度が低くなり、従ってそれを取り扱う際、あるいは組立時に、割れなどのトラブルが発生し易く、また表面の凹凸を除くため接合前に各面につき一定の厚さを削り取る工程が施されるが、このため積層枚数が増大し、また、各層を最終製品に必要な厚さよりもやや厚めに製造するためコストが増加する。又各構成層を別々に取り扱うため、工程数×枚数の値も大きくなり、またそれに関連して不良品及び製造費も増加する。

【0005】上記の諸問題に対する改善策として、固体混合物原料を使用する場合に於いて、加熱プレス工程により成形体を形成する方法、あるいは α -セルロースにより構成されたグリーン前駆体を原料として用いる場合に於いては、加熱プレス段階で成形体に形成する方法が開発されている。しかし、有機繊維及びパルプより成る混合物を抄紙して得られる抄紙シートを原料とする場合には、加熱プレス段階で成形体に形成する方法はまだ確立されていない。

【0006】その原因として、セパレーターのガス透過性は、 5×10^{-4} (ml・mm/hr・cm²・mmHg) 以下であること、および磷酸液保持性多孔質炭素層のガス透過性は10～100 (ml・mm/hr・cm²・mmHg) であることが要求され、これを実現するためには、前記各層を形成するために異なった配合の含浸シートを用いるか、または同種類の含浸シートを用いた場合、各構成層の密度を変える必要があるが、いずれの場合も、加熱する際、各構成層の寸法変化率が異なるため、割れ、剥がれ、および反りなどが発生し易く、また、割れ、剥がれ、および反りが発生しない場合には、セパレーター層のガス透過性が目標より高くなる場合が多く、満足できる品質のものが得られないということが考えられる。

【0007】このため従来は固体混合物を原料とする前記特開昭60-236461号の方法が取られてきたが、得られる成形体の機械的強度が低く、また固体混合物を層状に供給するため界面に凸凹が形成され、要求性能を確保するために各層の厚さを所要厚さより厚く製造する必要があり、これがコストを押し上げている。このため中間の層に既に炭化を完了した層を用いて界面の凸凹問題を改善することが考えられるが、このようにすると、炭化を完了した層を予め製造しておくことが必要になり、この工程分の製造費が全体のコストを押し上げることになる。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機繊維とパルプとの混抄により得られる抄紙シートに炭素質粉末と有機高分子物質を含浸して含浸シートを作製し、これに特定の塗工処理を施した複数の塗工シートに予備プレスをして0.75~1.0 g/cm²の密度を有する塗工予備プレスシート（芯層）を形成し、この予備プレスシートの両側に複数枚の前記含浸シートを積層し、加熱プレスすることによって前駆成形体を形成し、この前駆成形体に加熱安定化処理と加熱焼成処理とを施すことによって、前記塗工予備プレスシートに由来するガス不透過性炭素層（セパレーター）と、前記含浸シートに由来する磷酸液保持性多孔質炭素層とを有する磷酸型燃料電池用炭素成形体の製造に成功し、前記課題を解決したものである。

【0009】本発明に係る磷酸型燃料電池用炭素成形体を製造する方法は20~80重量%の炭素繊維製造用有機繊維と、80~20重量%のパルプとを含むスラリーを抄紙して得られた抄紙シートに、有機高分子物質溶液中に炭素質粉末が懸濁している懸濁液を含浸して、含浸シート（A）を作製し、前記含浸シート（A）の表面に、有機高分子物質および炭素質粉末を含む塗工層を形成して塗工シート（B）を作製し、複数枚の前記塗工シート（B）を重ね合わせてこれに予備プレスを施してこれらを貼り合わせて0.75~1.0 g/cm²の密度を有する予備プレスシート（C）を作製し、前記予備プレスシート（C）の両面上に、それぞれ複数枚の前記含浸シート（A）を重ね合わせ、この重積体に加熱プレスを施して前駆成形体を形成し、前記前駆成形体に、空気中において加熱安定化処理を施し、次に、これに、不活性ガス雰囲気中において、2000℃以上の温度の加熱焼成処理を施して、前記前駆成形体を炭化および多孔質化する、ことを含み、それによって、前記貼合シート

（C）に由来するガス不透過性炭素層と、その両面上に接合され、かつ前記含浸シート（A）に由来する磷酸液保持性多孔質炭素層とを形成することを特徴とするものである。

【0010】

【作用】一般に、燃料電池用セパレーターの品質として

は、そのガス透過性が 5×10^{-4} (ml・mm/hr・cm²・mmHg) 以下であること、および磷酸液保持性多孔質炭素層の品質としては、そのガス透過性が10~100 (ml・mm/hr・cm²・mmHg) であり、平均孔径が10~40 (μm) であり、かつ、実用上十分な機械的強度を有することが要求される。各構成要素に就いて以下に記述する。

【0011】抄紙シートの製造工程

本発明方法において、抄紙シートの製造に用いられる炭素繊維製造用有機繊維としては、ピッチ繊維、リグニン繊維、フェノール樹脂繊維、アクリル繊維などの何れでもよく、その太さは0.3~10デニール、その長さは0.1~5mmであることが好ましいが、抄紙特性及び最終製品のガス透過性を下げ、かつ強度を向上させるためには、0.3~3デニールの太さと0.1~5mmの長さを有するアクリル繊維を用いることが好ましい。

【0012】本発明方法に用いられるパルプは、抄紙時のシート強度を高めるために不可欠な成分であり、木材パルプ、合成パルプの何れも使用可能である。一般に、シート強度を高めるために、木材パルプを、全パルプ量に対し50~60%以上使用し、また繊維長のできるだけ長いパルプの使用が好ましい。

【0013】抄紙シートの製造における原料配合比は、炭素繊維製造用有機繊維が20~80重量%、パルプが80~20重量%である。パルプの含有率が80%より多くなると、得られる磷酸液保持層の密度が過大となり、必要な多孔状態が得られない。また、炭素繊維製造用有機繊維の含有率が80%より多くなると、抄紙シートの十分な強度が得られない。好ましくは、炭素繊維製造用有機繊維の含有率が30~70%であり、パルプの含有率が70~30%である。

【0014】表面に塗工を施して、ガス不透過性炭素層を形成するために用いられる抄紙シートと、表面に塗工を施さず、磷酸液保持性多孔質炭素層を形成するために用いられる抄紙シートとは、接合後加熱時の割れ、剥がれ、および反り防止、及び製造工程の省力化の為に、同一配合のものであることが好ましいが、これに限定されるわけではない。

【0015】含浸工程

本発明方法の含浸工程は、繊維の接合剤としての有機高分子物質を、抄紙シートに含ませる事により、含浸シート（A）を作製するものであって、それにより予備プレス及び加熱プレスにおいて、含浸シート（A）の貼り合わせ、あるいは各構成層の接合を可能にする。また、含浸工程は、最終製品の機械的強度の発現及び目標のガス透過量を得るために必要である。また更に次の塗工工程に使用される含浸シートにおいては、この含浸工程は、シート表面における塗工物の染み込みを防ぐ効果を奏するものである。

【0016】含浸工程に用いられる懸濁液は、有機高分

子物質の溶液中に炭素質粉末を懸濁して調製される。この有機高分子物質としては、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリジビニルベンゼン）または熱可塑性樹脂（塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、アクリル樹脂）の何れも使用可能であるが、炭化後炭素質バインダーとして結合に役立つような熱硬化性樹脂を用いることが好ましい。また得られる製品に必要な電気抵抗値、およびガス透過量を付与するために、炭素質粉末として、平均粒径 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ のグラファイト、またはカーボンブラックを用いることが好ましい。懸濁液の溶媒としては、メタノール、又はエタノールなどを用いることができる。

【0017】抄紙シートに対する含浸量としては、抄紙シート 100 部に対して、有機高分子物質が 60～100 部、炭素質粉末が 5～30 部になるようにすることが好ましい。有機高分子物質の含浸量が過度に増えると、得られる磷酸液保持性多孔質炭素層のガス透過性が過大になり（但し極端に増えるとガス透過性は減少する）、また炭素質粉末の含有量が過大になると、得られる磷酸液保持性多孔質炭素層のガス透過性が過小になる。

【0018】塗工工程

上記抄紙シートの製造工程及び含浸工程により得られた含浸シート（A）をそのまま用いて得られる炭素層は、多孔質であって磷酸保持には適しているが、ガス透過性が高く、セパレーター層を形成するには不適である。しかしながら、加熱時の割れ、剥がれ、および反りを防ぐという観点からは、前記多孔質炭素層形成用抄紙シートと原料配合の異なる抄紙シートを用いてセパレーター用ガス不透過性炭素層を形成することは好ましくない。このため本発明方法では、接合後加熱焼成により、割れ、剥離、および反りを生じることなく、ガス透過性を低下させ得る塗工物を含浸シート（A）の表面に塗工し、この塗工シートを用いてセパレーター層を製造することにより、上記問題を解決したのである。

【0019】本発明方法に用いられる塗工物は、炭素質粉末、有機高分子物質、分散媒よりなるものであって、前記含浸工程の項に記載された物質は、すべて使用可能である。これらの中で、塗工に適した濃度に調整可能であり、炭化中に割れ、剥がれがなく、かつガス透過性も低下させる原料としては、フェノール樹脂で代表される熱硬化性樹脂、炭化後の強度を高める粉末フェノール樹脂、平均粒径 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ のグラファイト、またはカーボンブラックを用いることが好ましい。これら塗工物の分散媒としては、メタノールまたは水（有機高分子物質として、水に分散可能な粉末フェノール樹脂、および増粘剤としてポリビニルアルコール、または澱粉を使用した場合）が使用可能である。塗工物中の成分配合量としては、有機高分子物質 30～70%、炭素質粉末 5～15%、分散媒 15～65% であることが好ましい。塗工

量は、 $10 \sim 50 \text{ g (固形分) / m}^2$ であることが好ましく、このようにすると炭素成形体の品質がよく、また塗工操作も容易になる。含浸シートの片面、又は両面に上記塗工物含有塗料を塗工し乾燥により分散媒を除去することによって塗工シート（B）が得られる。

【0020】予備プレス工程

上記のようにして得られた、表面塗工シート（B）を 2 枚以上重ね、これに温度 150°C 以下、圧力 1.0 kg/cm^2 以下、時間 10 分以下の予備プレスを施して、これらを貼り合わせ、密度 $0.75 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ の予備プレスシート（C）を作製する。塗工シート（B）の積層方法には格別の制限がないが、各塗工層の塗工量の合計が $50 \sim 250 \text{ g/m}^2$ であり、積層枚数が 2～6 枚になるようにすることが好ましく、又塗工層が直接接するように重ねることが好ましい。予備プレスシートの厚さは、約 100 g/m^2 の抄紙シートを用いた場合、 $0.2 \sim 1.5 \text{ mm}$ であることが好ましく、その密度は、 $0.75 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ であることが必要である。密度が 1.0 g/cm^3 より大きくなると、次の加熱プレス工程において、予備プレスシートと、その外側に接合される含浸シート層との加熱変形差が過大となり、分裂等のトラブルが起き易く、また密度が 0.75 g/cm^3 未満では、得られるセパレーター層のガスの透過性が過大となり、セパレーター層として不適当なものになる。

【0021】加熱プレス工程

前記予備プレス工程で貼り合わされた複数枚の表面塗工シート（B）より成る予備プレスシート（C）を、中央に配置し、その両面上に、それぞれ複数枚の未塗工含浸シート（A）を積層し、これに温度 $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力 $1.0 \sim 5.0 \text{ kg/cm}^2$ 、時間 $1 \sim 20$ 分の条件で加熱プレスを施し、それによって、未塗工含浸シート（A）を互に貼り合わせ、それと同時に、未塗工含浸シート（A）の貼合体と、予備プレスシート（C）とを貼着し、それによって、（非塗工含浸シート貼合層）—（予備プレスシート層）—（非塗工含浸シート貼合層）の接合体からなる前駆成形体を形成する。この加熱プレス工程により得られる前駆成形体の平均密度は、 $0.65 \sim 0.90 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

【0022】加熱安定化工程

前述の工程により得られた前駆成形体を、温度 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 、時間 $1 \sim 50$ 時間の条件下において空気中で加熱し、それによって、焼成工程前の安定化処理を施す。本工程の目的は加熱焼成工程後の収率の向上、並びに加熱焼成工程中の割れ、剥離、および反りの防止にある。

【0023】加熱焼成工程

前記加熱安定化された前駆成形体に、不活性ガス雰囲気中において、 2000°C 以上の温度（好ましくは 2500°C 以上）で加熱焼成を施しそれによって前駆成形体を炭化、及び多孔質化して炭素成形体を得る。上記焼成工

程をできるだけ穏やかな条件で行うことにより、得られる製品の割れ、剥離、および反りを防止することができる。本工程に用いられる不活性ガスは価格の点からアルゴンが好適である。又上記加熱焼成を、2000℃までは真空下で行ってもかまわない。

【0024】図1には、本発明方法において、形成される前駆成形体の積層構造の1例が示されている。図1において、複数枚の塗工シート1aの貼合体1の両面上に、それぞれ複数枚の未塗工含浸シート2aの貼合体2が、積層貼合され、それによって前駆成形体が構成される。塗工シート1aは、塗工物層3を有している。本発明方法において、上記塗工シート貼合体1はガス不透過性炭素層（セパレーター）となり、また、含浸シート貼合体2は、磷酸液保持性多孔質炭素層に変換される。

【0025】

【実施例】本発明を下記実施例により更に説明する。実施例においては、塗工シートの塗工物層の組成を種々に変化させた。また比較例1は、塗工物層を設けない場合、得られる製品の芯部のガス透過性が大となり従ってセパレーターとしては利用できない例を示したものであり、比較例2は、含浸シート表面に塗工物層を設け、0.71g/cm³の密度を有する予備プレスシートを作製した場合、得られる製品の芯部のガス透過性が大となり従ってセパレーターには利用できない例を示したものであり、比較例3は、含浸シート表面に塗工物層を設け、1.19g/cm³の密度を有する予備プレスシートを作成した場合、加熱焼成時に成形体が分裂する例を示したものであり、比較例4は、固体混合物原料使用による従来法（特開昭60-236461号）を示したものである。

測定方法

本発明において得られた炭素成形体の性能測定は、炭素成形体について直接行われたが、ガス透過性の測定は、サンプルの周囲をシールし、窒素ガスを用いて測定された。

【0026】実施例1

太さ0.5デニール、長さ3mmのアクリル繊維70重量%と、カナディアンフリーネス450mlのパルプ30重量%よりなる混合物を水に分散させ、このスラリーを原料として抄紙機で坪量100g/m²のシートを抄紙した。この抄紙シートに、フェノール樹脂（群栄化学社製、商標：PL-2215）固形分22.5%、炭素質粉末（中越黒鉛工業所製、商標：CPB-6S、平均粒径9μm）4.5%を含むメタノール懸濁液を、含浸量が330g/m²になるように含浸させ、次いでメタノールを乾燥除去させた。上記工程により抄紙シート100重量部に対し、フェノール樹脂75重量部、炭素質粉末15重量部を含浸している含浸シートを得た。この含浸シートを寸法20cm×20cmに裁断した。

【0027】この含浸シートに、フェノール樹脂（群栄

化学社製、商標：PL-2215）固形分40%、粉末フェノール樹脂（鐘紡製、商標：ベルパールS-870）8.5%、炭素質粉末（中越黒鉛工業所製、商標：CPB-6S、平均粒径9μm）8.5%、メタノール43%から成る塗工物を、固形分塗布量が38g/m²になるように片面塗工した。

【0028】上記により得られた塗工シート2枚をその塗工層が向い合うように重ねたものを更に2組（計4枚）を重ね合わせ、これに110℃、5分の予備プレスを施して貼り合わせ、密度0.90g/cm³の予備プレスシートを得た。

【0029】この予備プレスシートの両面上に、未塗工含浸シートを、それぞれ12枚づつ重ね、この重積体に160℃、10分の条件で加熱プレスを施し、それによって未塗工含浸シート相互の貼り合わせと、同時にこの貼合体と予備プレスシートとを接合し、平均密度0.74g/cm³の前駆成形体を形成した。

【0030】次に、この前駆成形体に、空气中210℃で、24時間加熱安定化処理を施した。次に、それに真空雰囲気下、荷重10g/cm²において1000℃の加熱焼成を施した。温度1000℃における保持時間は1時間であり、加熱開始から降温終了まで50時間であった。電気伝導度、および熱伝導度向上のために、この1000℃加熱焼成品を更に2000℃まで真空雰囲気下に加熱し、更に2001~2800℃までアルゴンガス雰囲気下、荷重16g/cm²の条件下で加熱焼成した。2800℃保持時間は30分、加熱開始から降温終了まで9時間であった。

【0031】得られた炭素成形体の特性は表1に示す通りであり、セパレーターとしての要求品質を満たし、またその曲げ強度も比較例1（塗工シートを用いない場合）と等しく、塗工層の接合強度は十分強いことが確認された。

【0032】実施例2

実施例1と同様にして含浸シートを製造し、この含浸シートに、粉末フェノール樹脂（鐘紡製、商標：ベルパールS-870）33.6%、ポリビニルアルコール（クラレ製、商標：ポパール205）2.1%、炭素質粉末（中越黒鉛工業所製、商標：CPB-6S、平均粒径9μm）8.4%、および水55.9%から成る塗工物を、固形分塗工量が43g/m²になるように片面塗工した。得られた塗工シート2枚を、その塗工層が向い合うように重ね、この重積物2組（計4枚）を重ね合わせ、これに110℃、5分の予備プレス工程を施して塗工シートを貼り合わせ、密度0.91g/cm³の予備プレスシートを得た。

【0033】この予備プレスシートの両面上に、未塗工含浸シートを重ね、実施例1と同様にして平均密度0.75g/cm³の前駆成形体を形成した。次に、この前駆成形体に実施例1と同様に加熱安定化処理及び加熱焼成

を施した。得られた炭素成形体の性能は表 1 に示す通りであり、セパレーターとしての要求品質を満たし、また曲げ強度は 400 kg/cm^2 であって接合強度も十分高いことが確認された。後述の比較例 4 は既完成品セパレーターを用いて得られたデータであるが、本実施例 2 の製品はこれよりも高い曲げ強度を有していた。

【0034】比較例 1

実施例 1 と同様にして製造した含浸シートを 4 枚重ね、これに温度 110°C 、時間 5 分の予備プレス工程を施してこれらを貼り合わせて、密度 0.89 g/cm^3 の予備プレスシートを得た。この予備プレスシートの両面上に、予備プレスを行っていない含浸シートをそれぞれ 12 枚ずつ重ね、これに 160°C 、10 分の条件で加熱プレスをし、未予備プレス含浸シートを互に貼り合わせ、かつ同時に予備プレスシートと、前記貼合体とを接合した。平均密度 0.75 g/cm^3 の前駆成形体を得られた。

【0035】次に、この前駆成形体に実施例 1 と同様に加熱安定化処理及び加熱焼成を施した。得られた炭素成形体の性能は表 1 に示す通りであって、そのガス透過量が大きく、セパレーターとしての要求品質を満たしていないものであった。

【0036】比較例 2

実施例 1 の方法と同様の方法により含浸シート及び片面塗工シートを製造した。この塗工シート 2 枚をその塗工層が向い合うように重ねた物 2 組（計 4 枚）を重ね合わせ、これに 110°C 、5 分の予備プレスを施して塗工シートを貼り合わせて、密度 0.68 g/cm^3 の予備プレスシートを得た。この予備プレスシートの両面上に未塗工含浸シートを、それぞれ 12 枚ずつ重ね、これに 160°C 、10 分の条件で加熱プレスを施して、未塗工含浸シートを互に貼り合わせるとともに、同時に予備プレスシートと前記貼合体とを接合した。平均密度 0.74 g/cm^3 の前駆成形体を得られた。

【0037】次に、この前駆成形体に実施例 1 と同様の

加熱安定化処理及び加熱焼成を施して炭素成形体を得た。得られた炭素成形体の性能は表 1 の通りであって、ガス透過量が大きくセパレーターとしての品質要求を満たしていないのであった。

【0038】比較例 3

実施例 1 と同様の方法により含浸シート及び片面塗工シートを作製した。この塗工シート 2 枚を、その塗工層が向い合うように重ねた物 2 組（計 4 枚）を重ね、これに 110°C 、5 分の予備プレスを施して塗工シートを貼り合わせ、密度 1.19 g/cm^3 の予備プレスシートを得た。この予備プレスシートの両面上に未塗工含浸シートを、それぞれ 12 枚ずつ重ね、これに 160°C 、10 分の条件で加熱プレスを施して、未塗工含浸シートを互に貼り合わせるとともに、同時に予備プレスシートとこの貼合体とを接合した。平均密度 0.76 g/cm^3 の前駆成形体を得られた。

【0039】次に、前駆成形体に実施例 1 と同様の加熱安定化処理及び加熱焼成を施したが、 1000°C 加熱焼成の後、電気伝導度、および熱伝導度向上のため、この 1000°C 熱処理品を更に 2000°C まで、真空雰囲気下、荷重 16 g/cm^2 下で加熱焼成しようとしたが、温度が 1200°C 付近に達したときサンプルに割れを生じ分解した。このときの加熱速度は実施例 1 と同様であった。

【0040】比較例 4

固体混合物原料を使用した特開昭 60-236461 号記載の従来法により炭素成形体を作製した。結果を表 1 に示す。この従来方法では、短炭素繊維、ポリビニルアルコール粒子、フェノール樹脂から成る緻密炭素質層用混合物をプレス成形用金型に供給し、次いでカーボン板を供給し、更に上記緻密炭素質層用混合物を供給し、プレス成形した後、加熱硬化、焼成を施して構造物を得た。得られた製品の性能を表 1 に示す。

【0041】

【表 1】

実施例 1 ～ 2、比較例 1 ～ 4 の炭素成形体の性能

項 目	実施例 No.	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
炭素成形体							
密 度 (g/cm^3)		0.82	0.83	0.80	0.83	加熱時 1200 °C で分製	0.68 1×10^{-4} 以下
ガス透過性 ($\text{ml} \cdot \text{mm}/\text{hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$)		1×10^{-4}	2×10^{-4}	0.65	0.09		
曲げ強度 (kg/cm^2)		420	400	420	400		270
予備プレスシート							
密 度 (g/cm^3)		0.90	0.91	0.89	0.68	1.19	-
前駆成形体							
密 度 (g/cm^3)		0.74	0.75	0.75	0.74	0.76	1.15
備 考				本発明の塗 工含浸シ ートを未使用	予備プレス シートの密 度： $0.68 \text{ g}/\text{cm}^3$	予備プレス シートの密 度： $1.19 \text{ g}/\text{cm}^3$	特開昭60- 236461号に 記載の方法 による

【0042】

【発明の効果】本発明方法においては、最終的に必要な厚さのセパレーターを、含浸シートの段階で前駆成形体中に組み込むため、セパレーターの表面研磨代、強度保持のための余分な厚さが不要となり、また磷酸液保持性多孔質炭素層についても、片面の研磨代は不要となり、また強度保持のための余分の厚さも減少するため原料のコストを低減することができる。また工程数が減少することによる製造費低減、生産効率アップ及び取扱時の破損減少による歩留の向上の効果がある。得られる製品

は、品質的にもガス透過性がセパレーターとしての要求品質を満たし、また強度面でも優れている。更に薄いシート状物を積層して用いるため、厚さ方向の品質を細かくコントロールすることが可能となり、セパレーターの厚さも薄くすることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法における前駆成形体の積層構造の一例を示す斜視説明図。

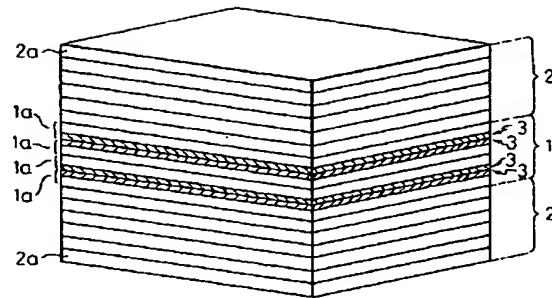
【符号の説明】

1 a …塗工シート

1…塗工シートの貼合体
2a…含浸シート

2…含浸シートの貼合体
3…塗工シートの塗工物層

【図1】



1a…塗工シート
1…塗工シートの貼合体
2a…含浸シート
2…含浸シートの貼合体
3…塗工シートの塗工物層

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

D 21H 17/67
27/24

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所